

⑤ Int.Cl.⁴C 01 B 17/90
C 07 H 1/08
C 13 K 1/04

識別記号

庁内整理番号

7508-4G
7138-4C
7110-4B

③ 公開 昭和62年(1987)9月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

④ 発明の名称 糖類と濃硫酸の分離法

② 特 願 昭61-247262

② 出 願 昭61(1986)10月17日

優先権主張 ② 1985年10月17日 ③ 米国(U S) ④ 788397

⑦ 発 明 者	ジェームズ・エル・ガ ツデイ	アメリカ合衆国アーカンソー州72701, フェイエットヴィ ル, アーリントン・テラス 964
⑦ 発 明 者	エドガー・シー・クラ ウセン	アメリカ合衆国アーカンソー州72701, フェイエットヴィ ル, シヤロン・ストリート 2425
⑦ 出 願 人	ジェームズ・エル・ガ ツデイ	アメリカ合衆国アーカンソー州72701, フェイエットヴィ ル, アーリントン・テラス 964
⑦ 出 願 人	エドガー・シー・クラ ウセン	アメリカ合衆国アーカンソー州72701, フェイエットヴィ ル, シヤロン・ストリート 2425
⑦ 代 理 人	弁理士 湯 浅 恭 三	外 4 名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

糖 類 と 濃 硫 酸 の 分 離 法

2. [特 許 請 求 の 範 囲]

(1) セルロース含有物質の酸加水分解により得られる粗生成物を、主成分としてC₄~C₇ アルコールの1種又は2種以上から成る第一の溶剤と接触させ、そして該生成物を硫酸の富化された相と硫酸の減少された相とに分離し；そして該硫酸富化相から硫酸を分離、回収する工程から成ることを特徴とするセルロース含有物質の酸加水分解により得られる粗生成物から濃硫酸を回収する方法。

(2) 前記接触工程を向流式抽出カラムで実施する特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 前記粗生成物を前記抽出カラムの第一端部に供給し、前記溶剤を該抽出カラムの第二端部に供給し、前記硫酸富化相を該抽出カラムの第一端部から取り出し、そして前記硫酸減少相を該抽出カラムの第二端部から取り出す特許請求の範囲第2項記載の方法。

(4) 前記粗生成物を第一の抽出操作で硫酸の富化された相と硫酸の減少された相とに分離する特許請求の範囲第1項記載の方法。

(5) 前記第一溶剤がC₄~C₇ アルコールの2種又は3種以上の混合物から構成される特許請求の範囲第4項記載の方法。

(6) 前記第一溶剤が少なくとも50%はC₄~C₇ アルコールから構成される特許請求の範囲第4項記載の方法。

(7) 前記第一溶剤が少なくとも75%はC₄~C₇ アルコールから構成される特許請求の範囲第6項記載の方法。

(8) 前記第一溶剤が本質的にC₄~C₇ アルコールから構成される特許請求の範囲第7項記載の方法。

(9) 前記硫酸富化相から硫酸を第二の抽出操作で分離、回収する工程を含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

(10) 前記第二抽出操作で有機化合物に対しては親和性を有するが、水に対しては親和性を有しない第二の溶剤を用いる特許請求の範囲第9項記載

の方法。

(11) 前記第二抽出操作でベンゼン、トルエン及び四塩化炭素より成る群から選ばれる第二の溶剤を用いる特許請求の範囲第10項記載の方法。

(12) 前記第二抽出操作で前記硫酸富化相を硫酸と水から本質的に成るラフィネート相と前記第一及び第二溶剤から本質的に成る抽出相とに分離し、そして該第一及び第二溶剤を蒸留で相互から分離、回収する工程を更に含む特許請求の範囲第10項記載の方法。

(13) 前記蒸留を真空下で行う特許請求の範囲第12項記載の方法。

3. [発明の詳細な説明]

発明の背景

本発明は一般に糖類と濃硫酸の混合物から硫酸を回収する方法、更に詳しくはバイオマスの酸加水分解から得られる加水分解生成物から硫酸を回収する方法に関する。

再生不可エネルギー源の絶えざる消耗とエネルギー価格の急上昇の結果、各種のエネルギー貯蔵

の転化は空気汚染の問題を発生させることもない。それどころか、斯る転化は都市廃棄物の問題を軽減する助けにさえなり得る。

バイオマスをエネルギー生成燃料及び他の有価価値化成品に最適に転化するためには、粗バイオマスを糖モノマーのグルコースとキシロースに分けなければならない。この転化を達成するのに用いられる最も一般的な方法は酸加水分解である。一般に、バイオマスの酸加水分解は許容できる高糖収率を得るために高温と希酸か、又は高酸濃度と低温のいずれかの組を必要とする。高温／希酸法には比較的安価な希酸が使用されていることから酸回収を行う必要がないという利点がある。しかし、この方法には必要とされる高温で糖類が分解するために糖収率の低下が避けられないという欠点がある。

高酸濃度／低温法では高い糖収率が得られるが、この方法で経済的な成功を収めるには酸回収が不可欠である。従つて、濃酸の使用によるバイオマスの糖類及び他の有用化成品への転化を経済的に

対策を取ることが奨励され、また代替エネルギー源の提案と研究が行われてきている。これらの提案された代替エネルギー源のうちでも現在特に注目されている研究は成長性のエネルギー源としてのバイオマスの使用に対するものである。

バイオマスは三種の主要物質、即ちおよそ4:3:3の比率のセルロース、ヘミセルロース及びリグニンから構成される。この組成はバイオマスを用途の多い代替エネルギー源となさしめる、と言うのはセルロースはヘキソース環のポリマーであり、またヘミセルロースはヘキソース環とペントース環から成るポリマーであるからである。これらのポリマー鎖は様々な化学的方法、微生物的方法又は発酵法により破壊され、糖類及びその他の化成品に転化される。

リグノセルロース系バイオマスの主原料は農作物、農産物残分、林産物及び都市廃棄物である。バイオマスは大量に入手でき、しかも再生可能なため代替エネルギー源として特に魅力がある。バイオマスはまた各種化成品に転化でき、しかもそ

実施可能とするためにはこの方法には効率的な酸回収操作が含まなければならないことが認められる。典型的には、希酸法では5%以下の酸濃度が使用されるが、一方濃酸法では10%以上の酸濃度が使用される。

硫酸と糖類を含有する加水分解生成物の溶液を処理する原理的な方法は石灰により中和し、硫酸塩を石こうとして除去するものであつた。更に経済的な回収法は拡散透析又は電解透析によるものである。1960年代の初期に日本で工業化された北海道法は、報告によれば、この技術を利用するものであつた。この方法の欠点は装置の資本コストが高いことと、完全な酸／糖分離及び高酸濃度を同時に達成することに関連した困難性にある。

従つて、この技術分野にはバイオマス又は他のセルロース材料の酸加水分解により得られる糖／硫酸生成物から濃硫酸を回収する方法の必要が存在する。更に、濃硫酸を分離し、かつ引き続いて糖類の回収も可能にする方法の必要も存在する。

発明の概要

本発明によれば、バイオマスの酸加水分解で得られる糖／硫酸混合物から溶剤抽出工程を含む操作によつて濃硫酸が回収できる。具体的に述べると、本発明の方法は加水分解生成物の溶液を抽出装置内で $C_4 \sim C_7$ アルコールのいずれか、これらアルコールの混合物又はこれらアルコールが主成分である溶液と接触させる工程を含むものである。この初めの抽出で加水分解生成物は酸に富む抽出相とグルコースに富むラフィネート相に分離される。本発明の好ましい操作によれば、グルコースリッチの相—これはなお少量の残留硫酸を含有するが—は石灰又はその他の同様の物質の添加で中和されて硫酸が取り除かれる。この工程は発酵、又は他の方法における処理のためのグルコース溶液を生成させる。

酸リッチの抽出相は次に他の溶剤、例えばベンゼン、四塩化炭素又はトルエンで抽出されて初めの抽出用溶剤であるアルコールを除去する。この第二の抽出から得られる硫酸の流れは他のセルロ

ース物質の加水分解での再使用に有効である。第二の抽出において加えられた溶剤は蒸留で $C_4 \sim C_7$ アルコール（第一抽出剤）から分離される。分離された $C_4 \sim C_7$ アルコールは次に上記の第一抽出操作での使用のために再循環され、一方分離された第二抽出溶剤は第二抽出操作での使用のために再循環される。

しかして、本発明の目的は糖／硫酸混合物から硫酸を回収する方法を提供することである。

本発明のもう 1 つの目的はバイオマスの酸加水分解から得られる糖／硫酸混合物から硫酸を回収する効率的かつ経済的な方法を提供することである。

本発明の更に他の目的は抽出操作を用いる硫酸の回収法を提供することである。

本発明の以上の目的及び他の目的は前記の特許請求の範囲の記載を参照することによつて、また添附図面及び後記の好ましい態様の説明を参照することによつて明らかになるだろう。

好ましい態様の説明

本発明の好ましい方法は濃硫酸及び糖類を含有する流れから濃硫酸を回収することが望まれるいかなる方法にも適用できるが、バイオマスの酸加水分解で生成する加水分解生成物から濃硫酸を回収する方法に特に有利に適用することができる。組成が糖類、水及び濃硫酸から成る加水分解生成物を製造するバイオマス又は他のセルロース含有材料の酸加水分解で用いられる方法は多数存在するが、本発明が最大の適用性を持つ方法は低温と高酸濃度を伴うものである。

濃硫酸を使用するバイオマスの酸加水分解を含む典型的方法において、その酸濃度は一般に約 20 % 以上である。本発明の方法はこれらの硫酸濃度に適用できると共に、更に約 10 % 程度の低濃度硫酸の回収にも適用できる。かくして、本発明の方法の目的に対して濃酸とは約 10 % 以上の濃度のものと言うことができる。

第 1 図に例示される概略の縦図を参照して説明すると、本発明の好ましい操作は流れ 1 によつて

供給される加水分解生成物を抽出カラム 21 内の抽出溶剤（溶剤 I）に暴露する工程を含む。溶剤 I は流れ 2 によつて供給される。加水分解生成物はバイオマスの酸加水分解の生成物で、主として硫酸 (H_2SO_4)、グルコース及びキシロースの形の糖類及び水を含有する組成物である。これら各成分の割合は酸加水分解操作で用いられる酸濃度に、またその操作のセルロース及び関連物質を糖類に転化する効率に依存する。普通では、しかしながら、加水分解生成物流 1 が糖成分を約 5~20 % 含有するようにされている。また、この加水分解生成物中の硫酸濃度はグルコースを含まない場合を基準にして約 20~75 % となるようにされているが、この範囲外の硫酸濃度とすることも可能である。好ましい方法を説明する目的から、流れ 1 中の加水分解生成物流対流れ 2 中の溶剤 I の比を約 1 : 3 とする。流れ 1 はほぼ硫酸 55 %（糖不含基準では 61 %）、水 40.5 % 及び糖類 4.5 % を含有している。

加水分解生成物は溶剤が向流で入る抽出カラム

21に送られ、そこでC₄~C₇アルコール、斯るアルコールの混合物及び斯るアルコールの少なくとも1種が主成分となつてゐる他の溶剤混合物の任意の1種により抽出される。好ましい操作において、流れ1によつて抽出カラム21に供給される加水分解生成物の溶液は糖類(グルコース、キシロース又は両者)及び水のそれぞれの部分と共にグルコース不含基準、即ち糖不含基準で硫酸を61重量%含有している。通常、糖濃度は酸不含基準で5~20重量%であると考えられる。好ましい系においてははしかながら、流れ1は水を40.5%及び糖類を4.5%含有する。

抽出カラムにおいてはグルコース/水溶液から硫酸が優先的に抽出される。本発明の操作において、抽出カラム21は任意の常用の抽出カラムであることができ、向流又は並流のいずれによつても運転できるものとする。しかし、向流式のカラムが好ましい。カラム21はこのカラムと接触する物質の酸環境に対して耐性のある材料で造られていなければならない。許容できる抽出カラムは

分解生成物と抽出溶剤はそれぞれ流れ1及び2により約1:3の比率で供給するのが好ましいことにも注目されたい。

適当な抽出溶剤による抽出時の加水分解生成物の抽出挙動は加水分解生成物から硫酸を優先的に抽出する溶剤の能力によつて決まる。この抽出能に関する情報を得る一般的な方法は系の相平衡データを出し、このデータを3成分相図に描く方法である。本発明者は上記の方法をC₄~C₇アルコール(これにはヘプタノール、ヘキサノール、n-アミルアルコール、イソ-アミルアルコール及びブタノール等が含まれる)のあるものについて実施した。ヘプタノールが最大濃度の硫酸を抽出する能力を有する模様で、従つてこのヘプタノールが好ましい。抽出溶剤としてヘプタノールを用いると、硫酸を73%もの高濃度で含有している加水分解生成物の溶液から實際上全ての硫酸を抽出することができる。他のC₄~C₇アルコールはヘプタノールより限られた高濃度硫酸抽出能を示したが、それでもほとんどの加水分解生成物の溶

カル(Karr)抽出カラムである。

抽出カラム21において、加水分解生成物はカラム底部から流れ1によつて供給され、同時にカラム頂部から流れ2によつて供給され、従つて2つの流れは向流で抽出カラム21を通過する。カラム21中でのこれら両流の暴騰と混合中に硫酸が溶剤により優先的に抽出され、流れ4により酸リッチ抽出物相としてカラムから出る。グルコースリッチのラフィネート相は抽出カラム21の塔頂から流れ3により除去される。

こゝで注目すべき点は、この好ましい操作においては、抽出カラム21は大気圧下、室温よりわずかに高い温度(即ち、25~35℃)で運転されることである。しかし、この操作は他の温度及び圧力においても同様に行うことができるものである。全ての抽出法でそうであるように、この抽出操作の効率も抽出カラム中の段数を多くすることによつて高めることができる。本発明の利点を達成するのにいかなる段数の抽出カラムも有効であるが、10~20段の抽出カラムが好ましい。また、加水

液に対して十分な能力を持つていると考えられる。具体的に言うと、ヘキサノールは硫酸を62%程度の濃度で含有する溶液から、またn-アミルアルコール及びイソ-アミルアルコールはそれぞれ43%程度の濃度で硫酸を含有する溶液から、またイソブタノールは33%程度の硫酸濃度の溶液から硫酸を実際上全部抽出する能力を有することが示された。

上記の相平衡データを出す実験操作において、所定量の合成加水分解生成物溶液を色々な量の各種抽出溶剤と接触させ、次いで分液漏斗で激しく振盪した。混合物を2つの平衡相、即ち抽出相たる上層とラフィネート相たる下層に分離させた後、各相の成分を測定した。次の第1表は好ましい溶剤であるヘプタノールについてのこのデータの概要である。第2図はこの同じデータを3成分系相図として示すものである。

第 1 表

H ₂ SO ₄ 、水及びヘブタノールの平衡データー					
A = 水 B = H ₂ SO ₄ S = ヘブタノール			ラフィネート相		
抽出相					
A	B	S	A	B	S
96.7	3.0	0.3	3.4	0.3	96.3
87.7	11.8	0.5	3.5	0.5	96.0
83.0	16.5	0.5	3.6	0.8	95.6
73.9	25.5	0.6	4.2	4.8	91.0
64.0	35.3	0.7	6.8	15.5	77.7
48.6	50.6	0.8	9.9	27.5	62.6
28.0	71.0	1.0	13.0	41.4	45.6

C₄~C₇アルコールに加えて、これらアルコールを主成分として含有する他の溶剤系も同様に用いることができる。例えば、これらアルコール同志を混合し、またこれらアルコールを他の各種溶剤と混合したが、得られた混合物はいずれも本発明の方法における抽出溶剤としての有効性を示した。

物質バランスは流れ4がほぼ溶剤Iを79.4%、硫酸を14.5%、水を5.3%含み、残部は糖であることを示している。

流れ4は次に溶剤Iから硫酸を分離するために第二抽出カラム22に向けられる。ここで注意すべきは、硫酸は不揮発性であることで、従つて硫酸は蒸留技術によつては溶剤I又は流れ4から効果的に分離することができない。抽出カラム22においては、第二の抽出溶剤(溶剤II)を流れ5を介して導入して硫酸から溶剤Iを優先的に抽出する。この目的に好ましい溶剤としてはベンゼン、トルエン及び四塩化炭素があるが、本発明では有機化合物に対して親和性がある他の各種溶剤(但し、水ではない)も同様に用いることができる。これらにはクロロホルム及びエーテル等の溶剤がある。抽出カラム22もカラム21と同様に様々の構成のものであつてよいが、好ましい操作では向流式のカラムとされる。

各種抽出溶剤の抽出カラム22における特定の挙動は抽出カラム21についての溶剤に関して前

本発明はこれら他の溶剤を色々な濃度で存在させることができ、しかも有効であることを示すものであるが、この場合C₄~C₇アルコールが抽出溶剤系の主要部を構成していなければならない。しかし、この抽出溶剤系は少なくとも50%、好ましくは少なくとも75%のC₄~C₇アルコール濃度を有することが必要である。

好ましい操作において、抽出カラム21から流れ3として出る糖リッチのラフィネートは約90%の水、10%の糖及び無視できる程度の量のアルコールと硫酸を含む。この流れ3は、好ましい方法においては、石灰又は他の同様の物質の添加により中和され、そして化成品の製造のために発酵系に供給されるか、又は結晶グルコースを回収するのに用いられる。

流れ4中の酸リッチ抽出相は抽出された硫酸及び水と共に流れ2に導入された溶剤を含有する。ヘブタノールを使用する好ましい方法において、流れ4は加水分解生成物中に本来含まれていた硫酸のほぼ全部を含む。この好ましい操作において、

記したと同じやり方で相平衡データーを得ることによつて決めることができる。例えば、色々な量の第二抽出溶剤を水、H₂SO₄及びC₄~C₇アルコールと混合させた(幾つかのH₂SO₄濃度のそれぞれに対して)。この混合物を次に振盪し、そして分離させた。各溶剤の性質及び関係の故に、溶剤IIにラフィネート相中に残つたものは1つもなかつた。言い換えると、伴われた濃度の溶剤IIは100%抽出相中に残つていた。各相中濃度を測定し、次いで成分系相図にプロットした。第3図は溶剤Iとしてイソアミルアルコールを用いたベンゼンの析る相図を示すものである。次の第2表は第3図の相図を作るために用いた実験データーである。第3図及び第2図において、ラフィネート相のデーターはラフィネート相が溶剤IIを全く含有していないために省いた。

第 2 表

水/H₂SO₄・イソ-アミルアルコール及びベンゼンの相平衡データA=水/H₂SO₄ S=ベンゼン B=イソ-アミルアルコール

H ₂ SO ₄ 濃度	抽 出 相		
	A	B	S
0.0%	0.4	2.0	97.5
	0.6	2.4	77.9
	1.0	40.0	59.0
	1.9	61.1	37.0
	5.4	77.0	17.6
20.0%	9.9	89.7	0.3
	1.5	6.8	91.7
	1.5	27.9	70.6
	3.6	50.1	46.2
	6.7	70.5	22.7
30.0%	12.3	86.9	0.7
	1.4	2.0	96.5
	2.0	12.6	85.6
	3.3	37.1	59.6
	4.0	50.0	46.0
40.0%	8.2	73.3	18.5
	13.7	85.5	4.6
	1.5	2.0	96.5
	2.5	17.2	80.3
	3.9	37.0	59.1
	6.2	43.0	50.8
	11.0	65.6	23.2
	17.0	80.3	2.7

して再循環され、戻されるので、それらは流れ9が少量の糖とH₂SO₄を含有している程度しか失われない。好ましい方法においては、アルコールと残留硫酸との反応を防ぐように流れ8及び9を生成させるために真空蒸留が蒸留装置23において採用される。真空蒸留によれば高温の大気圧蒸留に比較して一層低い温度で溶剤の分離を行うことが可能になる。

以上、本発明の好ましい操作を極く特定の記載したが、本発明には発明の精神から逸脱しない範囲で様々な改良を加え得るものである。従つて、本発明の範囲は上記好ましい操作に関する記載の範囲ではなくて前記の特許請求の範囲に記載されるものである。

4.〔図面の簡単な説明〕

第1図は本発明による溶剤抽出硫酸回収法の概略図であり、第2図は好ましい溶剤Iのヘプタノールについての相平衡データを示す成分系相図であり、そして第3図は溶剤I・イソ-アミルアルコールの第2図と同様の成分系相図である。

このようなデータを求めることによつて、上記の種の溶剤、即ちベンゼン、トルエン及び四塩化炭素が好ましいことが確認された。

流れ6を介して出る抽出カラム22からの絞りツチのラフイネートは流れ4に供給された硫酸と水の本質的に全部を含有する。これが回収された硫酸で、主加水分解法における使用のために再循環される。糖は硫酸と共にその系に再循環、戻されるので、糖はその少量が流れ6に残留する程度までしか失われない。流れ7を介して出る第二抽出カラムからの抽出相は流れ2及び5によつてそれぞれ最初に導入された溶剤I及びIIの双方を極く少量の硫酸と共に含有する。流れ7中の溶剤I及びIIは最後に普通の蒸留装置23中での蒸留で分離され、再循環用の流れ8及び9を生成する。溶剤II(即ち、ベンゼン、トルエン、四塩化炭素又は他の有機溶剤)を含有する流れ8は流れ5に再循環され、一方溶剤I(即ち、C₄~C₇アルコール)を含有する流れ9は流れ2に再循環される。糖とH₂SO₄は回収された回収溶剤Iと共に系を通

21, 22……抽出カラム 23……蒸留装置

代理人 弁理士 湯 浅 恭 (外4名)

図面の浄書(内容に変更なし)

Fig. 1

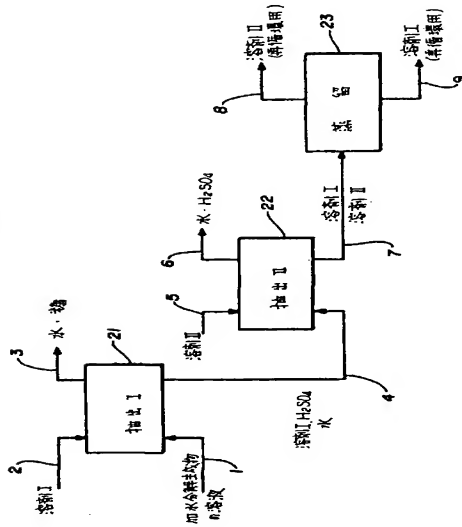


Fig. 2

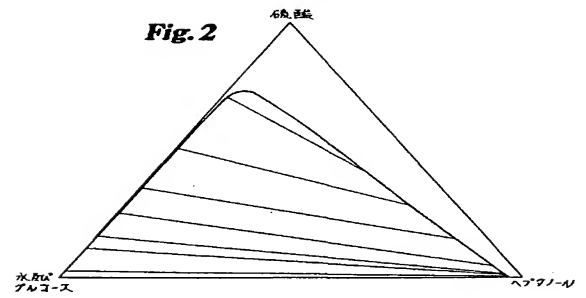
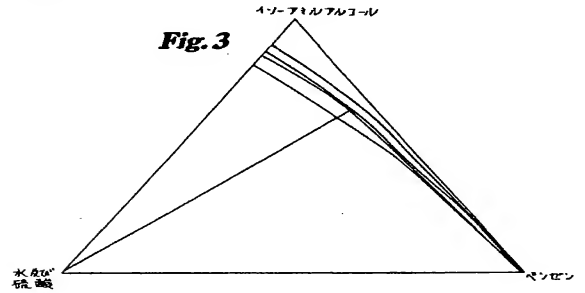


Fig. 3



手 続 補 正 書

昭和 62 年 / 月 14 日

特許庁長 官 黒 田 明 雄 殿

1. 事 件 の 表 示

昭和 6 / 年特許願第 2247262 号

2. 発 明 の 名 称

糖類と濃硫酸の分離法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

氏 名 ジェームズ・エル・ガッディ (外1名)

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビル206号室(電話 270-6641-6)

氏 名 (2770) 弁護士 湯 浅 恭 三

5. 補 正 の 対 象

タイプした明細書

図 面

6. 補 正 の 内 容

別紙の通り (尚、内容には変更なし)

万 式
審 査

62.1.18